

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 2002-97414)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Laid-open patent publication No. 2002-97414

(43) Laid-open publication date: April 2, 2002

(54) Title of the Invention: FILM-FORMING COMPOSITION AND INSULATING FILM-FORMING MATERIAL

(21) Japanese Patent Application No. 2000-289834

(22) Filing date: September 25, 2000

(72) Inventors: JO YOSHIHIDE, et al

(71) Applicant: JSR Corporation

(page 2, left column, lines 26 to 33)

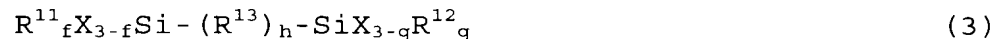
[Claim 3] A material for forming an insulating film, composed of (A) a silicon polymer obtained by reacting at least one silane compound selected from the group consisting of a compound represented by the following general formula (1), a compound represented by the following general formula (2) and a compound represented by the following general formula (3) with metal lithium and metal magnesium or either one of them:



(wherein R^{10} is a hydrogen atom or monovalent organic group, X is a halogen atom, and e is an integer of 1 to 2)



(wherein X is a halogen atom)



(wherein R^{11} to R^{13} are the same or different and each a monovalent organic group, f and g are the same or different and each an integer of 0 to 2, R^{13} is an oxygen atom, phenylene group or a group represented by $-(CH_2)_n-$ (n is an integer of 1 to 6), X is a halogen atom, and h is 0 or 1).

(page 13, right column, line 45 to page 14, right column, line 33)

[0044] Examples of the radical generator include isobutyl peroxide, α,α' -bis(neodecanoylperoxy)diisopropylbenzene, cumyl peroxyneodecanoate, di-n-propyl peroxydicarbonate, diisopropyl peroxydicarbonate, 1,1,3,3-tetramethylbutyl peroxyneodecanoate, bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxyneodecanoate, di-2-ethoxyethyl peroxydicarbonate, di(2-ethylhexylperoxy)dicarbonate, t-hexyl peroxyneodecanoate, dimethoxybutyl peroxydicarbonate, di(3-methyl-3-methoxybutylperoxy)dicarbonate, t-butyl peroxyneodecanoate, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, t-hexyl peroxy-pivalate, t-butyl peroxy-pivalate, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, octanoyl peroxide, lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy 2-ethylhexanoate, succinic peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethylperoxy 2-ethylhexanoate, t-hexylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, m-toluoyl and benzoyl peroxide, benzoyl peroxide, t-butylperoxyisobutyrate, di-t-butylperoxy-2-methylcyclohexane, 1,1-bis(t-hexylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-hexylperoxy)cyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, 2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclodecane, t-hexylperoxyisopropyl monocarbonate, t-butylperoxymaleic acid, t-butylperoxy-3,3,5-trimethylhexanoate, t-butyl peroxy-laurate, 2,5-dimethyl-2,5-di(m-toluoylperoxy)hexane, t-butylperoxyisopropyl monocarbonate, t-butylperoxy-2-ethylhexyl monocarbonate,

t-hexylperoxybenzoate,
 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane,
 t-butylperoxyacetate, 2,2-bis(t-butylperoxy)butane,
 t-butylperoxybenzoate,
 n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate,
 di-t-butylperoxyisophthalate,
 α,α' bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzene, dicumyl peroxide,
 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, t-butylcumyl
 peroxide, di-t-butyl peroxide, p-menthane hydroperoxide,
 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexine-3,
 diisopropylbenzene hydroperoxide, t-butyltrimethylsilyl
 peroxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, cumene
 hydroperoxide, t-hexyl hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide
 and 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane. The amount of the
 radical generator is preferably 0.1 to 10 parts by weight based
 on 100 parts by weight of the polymer. They may be used alone
 or in combination of two or more. The film forming composition
 of the present invention is prepared by dissolving or dispersing
 the above component (A) or the components (A) and (B) and
 optionally the above additives in a solvent.

[0045] The solvent which can be used is at least one selected
 from the group consisting of an alcohol-based solvent,
 ketone-based solvent, amide-based solvent, ester-based
 solvent and aprotic solvent. Examples of the alcohol-based
 solvent include monohydric alcohol-based solvents such as
 methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol,
 i-butanol, sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, i-pentanol,
 2-methylbutanol, sec-pentanol, t-pentanol, 3-methoxybutanol,
 n-hexanol, 2-methylpentanol, sec-hexanol, 2-ethylbutanol,
 sec-heptanol, heptanol-3, n-octanol, 2-ethylhexanol,
 sec-octanol, n-nonyl alcohol, 2,6-dimethylheptanol-4,
 n-decanol, sec-undecyl alcohol, trimethylnonyl alcohol,
 sec-tetradecyl alcohol, sec-heptadecyl alcohol, phenol,
 cyclohexanol, methylcyclohexanol, 3,3,5-trimethylcyclohexanol,
 benzyl alcohol and diacetone alcohol;

(page 17, right column, line 5 to page 18, right column, line 2)

[0064] Example 1

After the inside of a four-necked flask having a capacity of 3 L and equipped with a thermometer, cooling capacitor, dripping funnel and stirrer was substituted by an argon gas, 1 L of dried tetrahydrofuran and 60 g of metal magnesium were fed to the flask and bubbled with the argon gas. 150 g of methyl trichlorosilane was added slowly to the resulting mixture by the dripping funnel under agitation at 20°C. After addition, the resulting solution was kept stirred at room temperature for another 3 hours. The resulting solution was then injected into 15 L of iced water to precipitate the formed polymer. The formed polymer was well washed with water and vacuum dried to obtain 60 g of a polymer (1). The weight average molecular weight of the silicon polymer obtained as described above was 700.

[0065] Example 2

20 g of the polymer (1) obtained in Synthesis Example 1 was added to a solution obtained by suspending 10 g of LiAlH_4 in 300 ml of dried tetrahydrofuran to carry out a reaction at room temperature for 5 hours. Then, the reaction mixture was injected into 15 L of iced water to precipitate the formed polymer. The formed polymer was well washed with water and vacuum dried to obtain 12 g of a brown solid polymer (2). The weight average molecular weight of the silicon polymer obtained as described above was 680.

[0066] Example 3

After the inside of a four-necked flask having a capacity of 3 L and equipped with a thermometer, cooling capacitor, dripping funnel and stirrer was substituted by an argon gas, 1 L of dried tetrahydrofuran and 60 g of metal magnesium were fed to the flask and bubbled with the argon gas. A mixture of 113 g of 2-norbornyltrichlorosilane and 85 g of tetrachlorosilane was added slowly to the resulting mixture by the dripping funnel under agitation at 20°C. After addition, the resulting

solution was kept stirred at room temperature for another 3 hours. A solution obtained by suspending 10 g of LiAlH_4 in 300 ml of dried tetrahydrofuran was added to this solution to carry out a reaction at room temperature for 5 hours. The resulting mixture was then injected into 15 l of iced water to precipitate the formed polymer. The formed polymer was well washed with water and vacuum dried to obtain 65 g of a brown solid polymer (3). The weight average molecular weight of the silicon polymer obtained as described above was 1,100.

[0067] Example 4

0.5 g of the polymer (1) obtained in Example 1 was dissolved in 9.5 g of tetrahydrofuran. 100 g of the reaction solution A was added to this resulting solution and well stirred. This solution was filtered with a Teflon (registered trademark) filter having an opening diameter of 0.2 μm to obtain the film forming composition of the present invention. The obtained composition was applied to a silicon wafer with a spin coater. The dielectric constant of the coating film at room temperature was 2.64. When the residual stress of the coating film was evaluated, it was low at 45 MPa. When the elasticity of the coating film was measured, it was 7.3 GPa, which means that the coating film had high mechanical strength.

[0068] Examples 5 to 9

The obtained coating films were evaluated in the same manner as in Example 4 except that the silicon polymer and the reaction solution shown in Table 1 were used. The evaluation results are shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

Ex.	Silicon polymer solvent	Reaction Solution	Dielectric constant	Elasticity (GPa)	Residual Stress (MPa)
4	Polymer (1) 0.5g, tetrahydrofran 9.5g	Reaction solution A 100g	2.64	7.3	45
5	Polymer (2) 1.0g, tetrahydrofran 9.0g	Reaction solution B 100g	2.79	8.1	52
6	Polymer (3) 0.5g, tetrahydrofran 9.5g	Reaction solution C 100g	2.28	5.3	15
7	Polymer (2) 0.5g, tetrahydrofran 9.5g	Reaction solution D 100g	2.22	5.1	14
8	Polymer (3) 2.0g, tetrahydrofran 8.0g	Reaction solution A 100g	2.73	7.5	43
9	Polymer (2) 0.2g, tetrahydrofran 9.8g	Reaction solution D 100g	2.20	5.0	14

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-97414
(P2002-97414A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	5 F 0 5 8
183/00		183/00	
183/02		183/02	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-289834(P2000-289834)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成12年9月25日(2000.9.25)	(72)発明者	徐 榮秀 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	西川 通則 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	山田 欣司 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

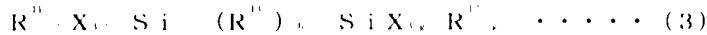
(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を得る。

【解決手段】 (A) シラン化合物を金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方と反応させて得られるケイ素ポリマーならびに (B) シラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

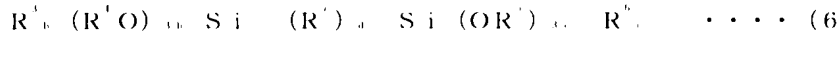
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方と反応させて得られるケイ素*



〔式中、 $R^{11} \sim R^{12}$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $f \sim g$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の整数、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 n は1～6の整数である)、 X はハロゲン原子、 h は0または1を示す。〕

ならびに(B) 下記一般式(4)で表される化合物、下記一般式(5)で表される化合物および下記一般式

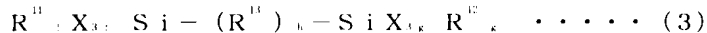
(6)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1※



〔式中、 $R^1 \sim R^5$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b \sim c$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の整数、 R^2 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1～6の整数である)、 d は0または1を示す。〕を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【請求項3】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記★



〔式中、 $R^{11} \sim R^{12}$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $f \sim g$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の整数、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 n は1～6の整数である)、 X はハロゲン原子、 h は0または1を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素ポリマーの製造方法および膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってい

＊ポリマー

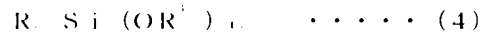


〔式中、 R^{11} は水素原子または1価の有機基、 X はハロゲン原子、 e は1～2の整数を示す。〕



〔式中、 X はハロゲン原子を示す。〕

※種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物



〔式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1～2の整数を示す。〕



〔式中、 R^2 は1価の有機基を示す。〕

★般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方と反応させて得られるケイ素ポリマーからなる絶縁膜形成用材料。



〔式中、 R^{11} は水素原子または1価の有機基、 X はハロゲン原子、 e は1～2の整数を示す。〕



〔式中、 X はハロゲン原子を示す。〕

た、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より比誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率、残留ストレス、機械的強度に優れたなどのバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。

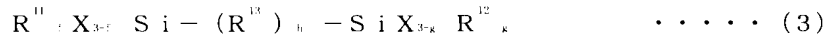
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するためのケイ素ポリマーの製造方法および膜形

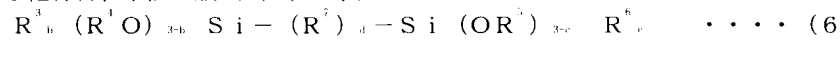
成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の比誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られる絶縁膜形成用材料を提供することを目的とする。

【0005】

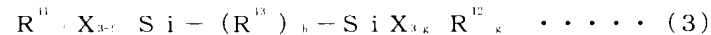
【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表さ*



〔式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $f \sim g$ は同一または異なり、0～2の整数、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 n は1～6の整数である)、 X はハロゲン原子、 h は0または1を示す。〕で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物と金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方を反応させることを特徴とするケイ素ポリマー (B) 下記一般式(4)で表される化合物、下記一般式(5)で表※



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b \sim c$ は同一または異なり、0～2の整数、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1～6の整数である)、 d は0または1を示す。〕を含有することを特徴とする膜形成用組成物、前記膜形成用組成物からなる絶縁膜形成用材料、ならびに(A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも★



〔式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $f \sim g$ は同一または異なり、0～2の整数、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 n は1～6の整数である)、 X はハロゲン原子、 h は0または1を示す。〕

【0006】 (A) 成分

本発明において、(A) 成分であるケイ素ポリマーは、前記一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物と金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方の反応により得ら

一般式(1)で表される化合物

一般式(1)で表される化合物としては、一般式(1)において、 R^{11} は1価の有機基である。その具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状脂肪族基；シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルキル基などの炭素数が3～20脂環式基；炭素数が6～20のアリール基；および炭素数が6～20のアラルキル基を挙げることができる。アルキル基の具体例としては、

*れる化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物

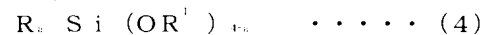


(式中、 R^{10} は水素原子または1価の有機基、 X はハロゲン原子、 e は1～2の整数を示す。)

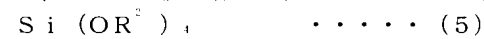


(式中、 X はハロゲン原子を示す。)

10※される化合物および下記一般式(6)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物



(式中、 R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1～2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

★1種のシラン化合物を金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方と反応させて得られるケイ素ポリマーからなる絶縁膜形成用材料を提供するものである。



(式中、 R^{10} は水素原子または1価の有機基、 X はハロゲン原子、 e は1～2の整数を示す。)



(式中、 X はハロゲン原子を示す。)

メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、テキシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、例えばプロペニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、3-ヘキセニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、例えばプロパギル基、3-メチルプロパギル基、3-エチルプロパギル基などを挙げることができる。シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基などを挙げることができる。アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、 α -チオフェン基、 β -チオフェン基などを挙げることができる。アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基などを挙げることができる。かかる一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えばトリクロロシラン、トリプロモシラン、トリヨードシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリプロモシラン、フルオロトリヨードシ

ランなど；

【0007】メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロモシラン、エチルトリヨードシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリブロモシラン、ビニルトリヨードシラン、 n -プロピルトリクロロシラン、 n -プロピルトリブロモシラン、 n -プロピルトリヨードシラン、 i -プロピルトリクロロシラン、 i -プロピルトリブロモシラン、 i -プロピルトリヨードシラン、 n -ブチルトリクロロシラン、 n -ブチルトリブロモシラン、 n -ブチルトリヨードシラン、 sec -ブチルトリクロロシラン、 sec -ブチルトリブロモシラン、 sec -ブチルトリヨードシラン、 t -ブチルトリクロロシラン、 t -ブチルトリブロモシラン、 t -ブチルトリヨードシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブロモシラン、フェニルトリヨードシラン、 γ -アミノプロピルトリクロロシラン、 γ -アミノプロピルトリブロモシラン、 γ -アミノプロピルトリヨードシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリクロロシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブロモシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリヨードシラン、 γ -トリフロロプロピルトリクロロシラン、 γ -トリフロロプロピルトリブロモシラン、 γ -トリフロロプロピルトリヨードシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリブロモシラン、シクロヘキシルトリヨードシラン、フェネチルトリクロロシラン、フェネチルトリブロモシラン、フェネチルトリヨードシラン、2-ノルボルニルトリクロロシラン、2-ノルボルニルトリブロモシラン、2-ノルボルニルトリヨードシランなど；

【0008】ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジ- n -プロピルジクロロシラン、ジ- n -プロピルジブロモシラン、ジ- n -プロピルジヨードシラン、ジ- iso -プロピルジクロロシラン、ジ- iso -プロピルジブロモシラン、ジ- iso -プロピルジヨードシラン、ジ- n -ブチルジクロロシラン、ジ- n -ブチルジブロモシラン、ジ- n -ブチルジヨードシラン、ジ- sec -ブチルジクロロシラン、ジ- sec -ブチルジブロモシラン、ジ- sec -ブチルジヨードシラン、ジ- $tert$ -ブチルジクロロシラン、ジ- $tert$ -ブチルジブロモシラン、ジ- $tert$ -ブチルジヨードシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブロモシラン、ジフェニルジヨードシランなどを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0009】一般式(2)で表される化合物

上記一般式(2)で表される化合物の具体例としては、例えばテトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラヨードシランを挙げることができる。これらは、1種

あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0010】一般式(3)で表される化合物

上記一般式(3)において、 $R^{II} \sim R^I$ で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)のうち、 R^{II} が酸素原子の化合物としては、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサブロモジシロキサン、ヘキサヨードジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタブromo-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタヨード-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタブromo-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタヨード-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタブromo-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタヨード-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラブromo-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラヨード-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラブromo-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラヨード-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラブromo-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラヨード-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-トリクロロ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリブromo-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリヨード-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリクロロ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリブromo-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリヨード-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリクロロ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリブromo-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリヨード-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジブromo-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジヨード-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジブromo-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジヨード-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジブromo-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジヨード-1, 1, 3, 3

ーテトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0011】また、一般式(3)において、hが0の化合物としては、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、ヘキサヨードジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタブロモ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタヨード-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタブロモ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタヨード-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタブロモ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタヨード-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラブロモ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラヨード-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラブロモ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラヨード-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラヨード-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリブロモ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリヨード-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリブロモ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリヨード-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリブロモ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリヨード-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジブロモ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジヨード-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジブロモ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジヨード-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジヨード-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0012】さらに、一般式(3)において、 R^{13} がー(CH₂)_nで表される基の化合物としては、ビス(トリクロロシリル)メタン、ビス(トリブロモシリル)メタン、ビス(トリヨードシリル)メタン、1, 2

ービス(トリクロロシリル)エタン、1, 2-ビス(トリブロモシリル)エタン、1, 2-ビス(トリヨードシリル)エタン、1-(ジクロロメチルシリル)-1-(トリクロロシリル)メタン、1-(ジブロモメチルシリル)-1-(トリブロモシリル)メタン、1-(ジヨードメチルシリル)-1-(トリヨードシリル)メタン、1-(ジクロロメチルシリル)-2-(トリクロロシリル)エタン、1-(ジブロモメチルシリル)-2-(トリブロモシリル)エタン、1-(ジヨードメチルシリル)-2-(トリヨードシリル)エタン、ビス(ジクロロメチルシリル)メタン、ビス(ジブロモメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジブロモメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジヨードメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリブロモシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリヨードシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリクロロシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリブロモシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリヨードシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリクロロシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリブロモシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリヨードシリル)ベンゼンなど挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

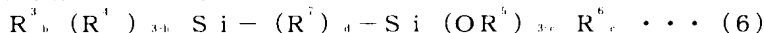
【0013】本発明のケイ素ポリマーにおいては、一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物と金属リチウムおよび金属マグネシウムもしくはいずれか一方とを反応させることにより、ケイ素ポリマーを得ることができる。この際反応させる金属リチウムおよび金属マグネシウムは、一般式(1)～(3)で表される化合物から還元的にハロゲン原子を脱離させハロゲン化リチウムまたはハロゲン化マグネシウムにさせるために使用するもので、その使用量は好ましくは一般式(1)～(3)で表される化合物の総量と当量である。

【0014】また、本発明において、ケイ素ポリマーの製造の際、必要に応じて外部から超音波を照射することにより反応を促進することができる。ここで使用される超音波の振動数としては10～70KHz程度のものが望ましい。ケイ素ポリマーの製造において、使用する溶媒としてはエーテル系溶媒を好ましいものとして使用することができる。通常のKipping反応で使用する炭化水素系溶媒では目的とする可溶性ポリシランオリゴマーの収率が低くなり易い。エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコール

メチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを挙げることができる。これらのうち、(C)成分の溶解性の点から、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが好ましい。

【0015】これらのエーテル系溶媒は水分を予め除去しておくことが望ましい。水分の除去法としては、ナトリウム-ベンゾフェノンケチルの存在下での脱気蒸留法などが好ましい。これらの溶媒の使用量は特に限定され

【0016】本発明においては、分子末端に未反応の加水分解性ハロゲン原子を有するケイ素ポリマーを、還元剤で還元することで加水分解性ハロゲン原子を安定な水*



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b \sim c$ は同一または異なり、0～2の整数、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1～6の整数である)、 d は0または1を示す。〕

【0018】化合物(4)；上記一般式(4)において、 R および R^1 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(4)において、 R は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(4)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル

* 素原子に置換処理しても良い。かかる還元剤としては、例えば $LiAlH_4$ 、 NaH 、 $LiBu_3BH$ 、 $(C_2H_5)_3BH$ 、 B_2H_6 、 $NaBH_4$ 、 $Zn(BH_4)_2$ 、 $NaBH_4CN$ 、 Bu_4AlH 、 $Li(OBu)_4AlH$ などを挙げることができる。還元剤の使用量は、還元剤中の水素原子が残留するハロゲン原子に対して少なくとも当量であり、好ましくは1.0～4.0倍当量必要である。また、この際に使用する溶媒としては還元剤と反応しない溶媒であれば特に限定されないが、通常エーテル系溶媒が好ましく、先に例示したエーテル系溶媒と同じものを使用することができる。これらの反応温度は、好ましくは $-78^\circ C \sim +60^\circ C$ である。 $-78^\circ C$ 以下では反応が遅く生産性が上がらず、また $+60^\circ C$ より高い場合には反応生成物の溶解性が下がり本発明のケイ素ポリマーの生成収率が下がり易い。さらに、反応は通常、アルゴンや窒素などの不活性ガス中で行うことが好ましい。

【0017】(B)成分

本発明において、(B)成分は下記一般式(4)で表される化合物(以下、「化合物(4)」という)、下記一般式(5)で表される化合物(以下、「化合物(5)」という)および下記一般式(6)で表される化合物(以下、「化合物(6)」という)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物である。



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1～2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0019】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- n -プロポキシシラン、トリ- i so-プロポキシシラン、トリ- n -ブトキシシラン、トリ- sec -ブトキシシラン、トリ- $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- n -プロポキシシラン、フルオロトリ- i so-プロポキシシラン、フルオロトリ- n -ブトキシシラン、フルオロトリ- sec -ブトキシシラン、フルオロトリ- $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0020】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、メチルトリ- i so-プロポキシシラン、メチルトリ- n -ブトキシシラン、メチルトリ- sec -ブトキシシラ

ン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルト
 リフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチ
 ルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロボキシシ
 ラン、エチルトリーiso-プロボキシシラン、エチル
 トリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブ
 トキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、
 エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラ
 ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーn-プロ
 ボキシシラン、ビニルトリーiso-プロボキシシラ
 ン、ビニルトリーn-ブトキシシラン、ビニルトリーs
 ec-ブトキシシラン、ビニルトリーtert-ブトキシ
 シラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピル
 トリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラ
 ン、n-プロピルトリーn-プロボキシシラン、n-プ
 ロピルトリーiso-プロボキシシラン、n-プロピル
 トリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec
 -ブトキシシラン、n-プロピルトリーtert-ブト
 キシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-
 プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキ
 シシラン、i-プロピルトリーn-プロボキシシラン、
 i-プロピルトリーiso-プロボキシシラン、i-プ
 ロピルトリーn-ブトキシシラン、i-プロピルトリー
 sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリーtert
 -ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラ
 ン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエ
 トキシシラン、n-ブチルトリーn-プロボキシシラ
 ン、n-ブチルトリーiso-プロボキシシラン、n-
 ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーs
 ec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーtert-ブ
 トキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、se
 c-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエ
 トキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロボキシ
 シラン、sec-ブチルトリーiso-プロボキシシ
 ラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、s
 ec-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、sec
 -ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec
 -ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキ
 シシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチル
 トリーn-プロボキシシラン、t-ブチルトリーiso
 -プロボキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシ
 ラン、t-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、t-
 ブチルトリーtert-ブトキシシラン、t-ブチルト
 リフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フ
 エニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロボ
 キシシラン、フェニルトリーiso-プロボキシシラ
 ン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリ
 -sec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-
 ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニ
 ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロ

ピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルト
 リメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエト
 キシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラ
 ン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；
【0021】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエ
 トキシシラン、ジメチルジーn-プロボキシシラン、
 ジメチルジーiso-プロボキシシラン、ジメチル
 ゴーn-ブトキシシラン、ジメチルジーsec-ブ
 トキシシラン、ジメチルジーtert-ブトキシシラ
 ン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシ
 シラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーn
 -プロボキシシラン、ジエチルジーiso-プロボキ
 シシラン、ジエチルジーn-ブトキシシラン、ジエチ
 ルジーsec-ブトキシシラン、ジエチルジーte
 rt-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、
 ゴーn-プロピルジメトキシシラン、ジーn-プロピル
 ジエトキシシラン、ジーn-プロピルジーn-プロボ
 キシシラン、ジーn-プロピルジーiso-プロボキ
 シシラン、ジーn-プロピルジーn-ブトキシシラ
 ン、ジーn-プロピルジーsec-ブトキシシラン、
 ゴーn-プロピルジーtert-ブトキシシラン、ジ
 -n-プロピルジーフェノキシシラン、ジーiso-
 プロピルジメトキシシラン、ジーiso-プロピルジエ
 トキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-プロボ
 キシシラン、ジーiso-プロピルジーiso-プロ
 ボキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-ブトキ
 シシラン、ジーiso-プロピルジーsec-ブトキ
 シシラン、ジーiso-プロピルジーtert-ブト
 キシシラン、ジーiso-プロピルジーフェノキシシ
 ラン、ジーn-ブチルジメトキシシラン、ジーn-ブチ
 ルジエトキシシラン、ジーn-ブチルジーn-プロボ
 キシシラン、ジーn-ブチルジーiso-プロボキシ
 シラン、ジーn-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジ
 -n-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-
 ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-ブチ
 ルジーフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメト
 キシシラン、ジーsec-ブチルジエトキシシラン、ジ
 -sec-ブチルジーn-プロボキシシラン、ジーs
 ec-ブチルジーiso-プロボキシシラン、ジーs
 ec-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーsec-
 ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーsec-ブ
 チルジーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブ
 チルジーフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジ
 メトキシシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラ
 ン、ジーtert-ブチルジーn-プロボキシシラ
 ン、ジーtert-ブチルジーiso-プロボキシシ
 ラン、ジーtert-ブチルジーn-ブトキシシラ
 ン、ジーtert-ブチルジーsec-ブトキシシラ
 ン、ジーtert-ブチルジーtert-ブトキシシ
 ラン、ジーtert-ブチルジーフェノキシシラン、

3, 3-ケートフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-トドフフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-トドフメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-ケートフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-ケートフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0025】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジオクトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジオクトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げるができる。

【0026】また、一般式(6)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-

【0024】化合物(6)；上記一般式(6)において、 $R^1 \sim R^6$ で表される1価の有機基としては、先の一般式(4)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(6)のうち、 R^1 が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1,

シ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0027】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0028】さらに、一般式(6)において、 R^7 が

(CH_2)、 $-$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ- n -プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ- i -プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ- n -ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ- sec -ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ- t -ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- n -プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- i -プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- n -ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- sec -ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- t -ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ- n -プロポキシメチルシリル)-1-(トリ- n -プロポキシシリル)メタン、1-(ジ- i -プロポキシメチルシリル)-1-(トリ- i -プロポキシシリル)メタン、1-(ジ- n -ブトキシメチルシリル)-1-(トリ- n -ブトキシシリル)メタン、1-(ジ- sec -ブトキシメチルシリル)-1-(トリ- sec -ブトキシシリル)メタン、1-(ジ- t -ブトキシメチルシリル)-1-(トリ- t -ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ- n -プロポキシメチルシリル)-2-(トリ- n -プロポキシシリル)エタン、1-(ジ- i -プロポキシメチルシリル)-2-(トリ- i -プロポキシシリル)エタン、1-(ジ- n -ブトキシメチルシリル)-2-(トリ- n -ブトキシシリル)エタン、1-(ジ- sec -ブトキシメチルシリル)-2-(トリ- sec -ブトキシシリル)エタン、1-(ジ- t -ブトキシメチルシリル)-2-(トリ- t -ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- n -プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- i -プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- n -ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- sec -ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- t -ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- n -プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- i -プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- n -ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- sec -ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- t -ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-

ービス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1、
2-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、
1、2-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、2-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、2-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、
1、3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1、3-
ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1、
3-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、
1、3-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、3-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、3-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、
1、4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1、4-
ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1、
4-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、
1、4-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、4-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、
1、4-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン
など挙げることができる。

【0029】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1、
2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1、2-ビス
(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(
ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(
トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス
(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1、2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1、2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1、2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1、2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1、3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1、3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1、4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1、4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、化合物(4)~(6)としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0030】なお、上記化合物(4)~(6)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(4)~(6)1モル当たり0.5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを越え130モルの水を加えることが特に好ましい。本発明の(B)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(4)~(6)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、特定の触媒を用いることが特徴であり、アルカ

リ触媒、金属キレート触媒、酸触媒の群から選ばれた少なくとも1種を使用する。

【0031】アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ピリジン、ピロール、ピバジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどを挙げることができ、アミンあるいはアミン塩が好ましく、有機アミンあるいは有機アミン塩が特に好ましく、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシサイドが最も好ましい。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0032】金属キレート触媒としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チ

タン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジ

ルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、好ましくはチタンまたはアルミニウムのキレート化合物、特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0033】酸触媒としては、例えば、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などの無機酸；酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解

物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などの有機酸を挙げることができ、有機カルボン酸をより好ましい例として挙げることもできる。これらの酸触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0034】上記触媒の使用量は、化合物(4)～(6)中の R^1-O 基、 R^2-O 基、 R^3-O 基および R^4-O 基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モルである。触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。また、本発明において、化合物(4)～(6)を加水分解するときの温度は通常0～100℃、好ましくは15～80℃である。

【0035】なお、化合物(4)～(6)を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(5)は、化合物(4)～(6)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(4)および/または(6)は、化合物(4)～(6)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(5)が、化合物(4)～(6)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(4)～(6)中の R^1-O 基、 R^2-O 基、 R^3-O 基および R^4-O 基が100%加水分解して $SiOH$ 基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(B)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(4)および化合物(5)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0036】本発明において、ケイ素ポリマーに対する(B)成分の使用量は、ケイ素ポリマー100重量部に対して(B)成分0～4000重量部、より好ましくは0～3000重量部である。

【0037】本発明において、上記(A)成分単独で、または(A)成分と(B)成分とを組み合わせることで膜形成組成物とすることができるが、その際、 β -ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤などの成分を添加してもよい。 β -ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどを挙げることができ、より好ましくはアセチルアセトン、2,

4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオンである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0038】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30nm、好ましくは10～20nm、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研フラインゲミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0039】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

—(X)_j—(Y)_k—

—(X)_j—(Y)_k—(X)₁—

(式中、Xは—CH₂CH₂O—で表される基を、Yは—CH₂CH(CH₃)O—で表される基を示し、jは1～

90、kは10～99、lは0～90の数を示す)
 これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリ
 マー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアル
 キルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エ
 ステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステ
 ル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、
 などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げる
 ことができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に
 使用しても良い。

【0040】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系
 界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活
 性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ
 素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキ
 レンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート
 系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ
 素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げること
 ができる。

【0041】フッ素系界面活性剤としては、例えば1，
 1，2，2-テトラフロロオクチル(1，1，2，2- 20
 テトラフロロプロピル)エーテル、1，1，2，2-テ
 テラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレン
 グリコールジ(1，1，2，2-テトラフロロブチル)
 エーテル、ヘキサエチレングリコール(1，1，2，
 2，3，3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタ
 プロピレングリコールジ(1，1，2，2-テトラフロ
 ロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ
 (1，1，2，2，3，3-ヘキサフロロベンチル)エ
 ーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、
 1，1，2，2，8，8，9，9，10，10-デカフ 30
 ロロドデカン、1，1，2，2，3，3-ヘキサフロ
 ロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンア
 ミド)プロピル]-N，N'-ジメチル-N-カルボキ
 シメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキ
 ルスルホンアミドプロビルトリメチルアンモニウム塩、
 パーフルオロアルキル-N-エチルスルホングリシン
 塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル
 -N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキ
 ルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少
 なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオ 40
 ロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活
 性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガ
 ファックF142D、同F172、同F173、同F1
 83(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフト
 ップEF301、同303、同352(新秋田化成
 (株)製)、フロラードFC-430、同FC-431
 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG71
 0、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-
 102、同SC-103、同SC-104、同SC-1
 05、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-10 50

00、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15
 ((株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系
 界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上
 記メガファックF172、BM-1000、BM-11
 00、NBX-15が特に好ましい。

【0042】シリコーン系界面活性剤としては、例えば
 SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94P
 A(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)
 製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記S
 H28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤
 の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対し
 て通常0.0001～10重量部である。これらは1種
 あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0043】シランカップリング剤としては、例えば3
 -グリシジロキシプロビルトリメトキシシラン、3-ア
 ミノグリシジロキシプロビルトリエトキシシラン、3-
 メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリ
 シジロキシプロビルメチルジメトキシシラン、1-メタ
 クリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-アミ
 ノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルト
 リエトキシシラン、2-アミノプロビルトリメトキシシ
 ラン、2-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-
 (2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキ
 シシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロ
 ビルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロビルト
 リメトキシシラン、3-ウレイドプロビルトリエトキシ
 シラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロビル
 トリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-ア
 ミノプロビルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシ
 リルプロビルトリエチレントリアミン、N-トリエトキ
 シシリルプロビルトリエチレントリアミン、10-トリ
 メトキシシリル-1，4，7-トリアザデカン、10-ト
 リエトキシシリル-1，4，7-トリアザデカン、9-
 トリメトキシシリル-3，6-ジアザノニルアセテ
 ト、9-トリエトキシシリル-3，6-ジアザノニルア
 セテート、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリメ
 トキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリ
 エトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルト
 リメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルト
 リエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-
 アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシ
 エチレン)-3-アミノプロビルトリエトキシシランな
 どが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時
 に使用しても良い。

【0044】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチ
 リルパーオキシド、 α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパ
 ーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシ
 ネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボ
 ネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、
 1，1，3，3-テトラメチルブチルパーオキシネオデ

カノエート、ビス(4- α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ(2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、 α -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 α -ヘキシルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシビバレート、3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 α -ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 m -トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、ジ- α -ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロデカン、 α -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α -ブチルパーオキシマレイン酸、 α -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m -トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α -ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、 α -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、 n -ブチル-4, 4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレレート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(α -ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルクミルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、 p -メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキ

シ)ヘキサン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、 α -ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、 α -ヘキシルヒドロパーオキサイド、 α -ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。本発明の膜形成用組成物では、上記(A)成分または(A)成分と(B)成分ならびに必要なに応じて上記添加剤を溶剤に溶解あるいは分散してなる。

【0045】この際使用できる溶剤としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 i -ブタノール、 sec -ブタノール、 t -ブタノール、 n -ペンタノール、 i -ペンタノール、2-メチルブタノール、 sec -ペンタノール、 t -ペンタノール、3-メトキシブタノール、 n -ヘキサノール、2-メチルペンタノール、 sec -ヘキサノール、2-エチルブタノール、 sec -ヘブタノール、ヘブタノール-3、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール、 sec -オクタノール、 n -ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘブタノール-4、 n -デカノール、 sec -ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、 sec -テトラデシルアルコール、 sec -ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0046】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサンジオール-2, 5, ヘブタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテ

10

20

30

40

50

ル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0047】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0048】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン、*N*-ホルミルモルホリン、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン、*N*-アセチルモルホリン、*N*-アセチルピペリジン、*N*-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0049】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレ

ングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0050】非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N*-メチルモルホロン、*N*-メチルピロール、*N*-エチルピロール、*N*-メチル-Δ3-ピロリン、*N*-メチルピペリジン、*N*-エチルピペリジン、*N*, *N*-ジメチルピペラジン、*N*-メチルイミダゾール、*N*-メチル-4-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1*H*)-ピリミジノンなどを挙げることができる。これら非プロトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0051】このようにして得られる本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0052】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした

減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、窒気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、 $0.35 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である。膜密度が 0.35 g/cm^3 未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、 1.2 g/cm^3 を超えると低比誘電率が得られない。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、 $3.2 \sim 1.2$ 、好ましくは $3.0 \sim 1.5$ 、さらに好ましくは $2.7 \sim 1.8$ である。

【0053】このようにして得られる層間絶縁膜は、塗膜の比誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストップ膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レ

*ジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0055】慣性半径

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（屈折率、粘度、光散乱測定）法により測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC（屈折率、粘度、光散乱測定）用試料溶液とした。

装置：東ソー（株）製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー（株）製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40℃

【0056】重量平均分子量（Mw）

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50cm）

測定温度：40℃

流速：1cc/min

【0057】比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに445℃の窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP1645

1B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により室温における当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0058】残留ストレス

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに445℃の窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。該サンプルをテンコール（株）製、FLX-2320薄膜ストレス測定装置を用いて当該塗膜の残留ストレスを測定し、以下の基準で評価した。

○：塗膜の残留ストレスが60MPa未満

×：塗膜の残留ストレスが60MPaを越える

【0059】機械的強度（弾性率）

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに445℃の窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜を、ナノインデンターXP（ナノインストルメント社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0060】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシ

ラン 276.01 g、テトラメトキシシラン 86.14 g およびテトラキス（アセチルアセトナート）チタン 0.0092 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 101 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 55℃ に安定させた。次に、イオン交換水 225.52 g とプロピレングリコールモノエチルエーテル 263.00 g の混合溶液を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、55℃ で 4 時間反応させたのち、アセチルアセトン 48.12 g を添加し、さらに 30 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃ で反応液からメタノールと水を含む溶液を 227 g エバポレーションで除去し、反応液 A を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,230 であった。

【0061】合成例 2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 205.50 g とテトラメトキシシラン 85.51 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 426 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度 50℃ に安定させた。次に、コハク酸 0.63 g を溶解させたイオン交換水 182 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、50℃ で 3 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃ で反応液からメタノールを含む溶液を 360 g エバポレーションで除去し、反応液 B を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,400 であった。

【0062】合成例 3

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール 370 g、蒸留プロピレングリコールモノプロピルエーテル 200 g、イオン交換水 160 g と 10% メチルアミン水溶液 90 g を入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン 136 g とテトラエトキシシラン 209 g の混合物を添加した。溶液を 55℃ に保ったまま、2 時間反応を行った。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 g を加え、その後、50℃ のエバポレーターを用いて溶液を 10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、酢酸の 10% プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 10 g を添加し、反応液 C を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、15.4 nm であった。

【0063】合成例 4

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール 428 g、イオン交換水 215 g と 25% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 15.6 g を入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン 40.8 g とテトラエトキシシラン 61.4 g の混合物を添加した。溶液を 60℃ に保ったまま、2 時間反応を行った。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 g を加え、その後、50℃ のエバポレーターを用いて溶液を 10%（完全加水分解縮合物換算）と

なるまで濃縮し、その後、マレイン酸の 10% プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 20 g を添加し、反応液 D を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.4 nm であった。

【0064】実施例 1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 3 L の 4 つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン 1 L とマグネシウム金属 60 g を仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに 20℃ で攪拌しながらメチルトリクロロシラン 150 g とを滴下ロートよりゆっくり添加した。滴下終了後、室温下でさらに 3 時間攪拌を続けた。15 L の氷水に注ぎ、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを水で良く洗浄し真空乾燥することによりポリマー ① 60 g を得た。このようにして得られたケイ素ポリマーの重量平均分子量は、700 であった。

【0065】実施例 2

合成例 1 で得られたポリマー ① 20 g に、LiAlH₄ 10 g を乾燥したテトラヒドロフラン 300 ml に懸濁させた溶液に加え、室温下で 5 時間反応させた。次に、反応混合物を 15 L の氷水に注ぎ、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを水で良く洗浄し真空乾燥することにより褐色の固体のポリマー ② 12 g を得た。このようにして得られたケイ素ポリマーの重量平均分子量は、680 であった。

【0066】実施例 3

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 3 L の 4 つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン 1 L とマグネシウム金属 60 g を仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに 20℃ で攪拌しながら 2-ノルボルニルトリクロロシラン 113 g とテトラクロロシラン 85 g の混合液を滴下ロートよりゆっくり添加した。滴下終了後、室温下でさらに 3 時間攪拌を続けた。次いで、この溶液に LiAlH₄ 10 g を乾燥したテトラヒドロフラン 300 ml に懸濁させた溶液に加え、室温下で 5 時間反応させた。次に、反応混合物を 15 L の氷水に注ぎ、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを水で良く洗浄し真空乾燥することにより褐色の固体のポリマー ③ 65 g を得た。このようにして得られたケイ素ポリマーの重量平均分子量は、1,100 であった。

【0067】実施例 4

実施例 1 で得られたポリマー ① 0.5 g をテトラヒドロフラン 9.5 g に溶解した。この溶液に反応液 A 100 g を添加し十分攪拌した。この溶液を 0.2 μm 孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の室温での比誘電率は 2.64 であり、塗膜の残留ストレスを評価したところ 45 MPa と低い値であった。また、塗膜の弾

性率を測定したところ、7.3 GPaと機械的強度に優れていた。

【0068】実施例5～9

実施例4において、表1に示すケイ素ポリマーと反応液*

*を使用した以外は実施例4と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0069】

【表1】

実施例	ケイ素ポリマー 溶剤	反応液	比誘電率	弾性率 (GPa)	残留ストレス (MPa)
4	ポリマー① 0.5g, テトラヒドロフラン 9.5g	反応液A 100g	2.64	7.3	45
5	ポリマー② 1.0g, テトラヒドロフラン 9.0g	反応液B 100g	2.79	8.1	52
6	ポリマー③ 0.5g, テトラヒドロフラン 9.5g	反応液C 100g	2.28	5.3	15
7	ポリマー② 0.5g, テトラヒドロフラン 9.5g	反応液D 100g	2.22	5.1	14
8	ポリマー③ 2.0g, テトラヒドロフラン 8.0g	反応液A 100g	2.73	7.5	43
9	ポリマー② 0.2g, テトラヒドロフラン 9.8g	反応液D 100g	2.20	5.0	14

【0070】比較例1

合成例1で得られた反応液Aのみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0071】比較例2

※合成例2で得られた反応液Bのみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0072】

※30 【表2】

比較例	ケイ素ポリマー 溶剤	反応液	比誘電率	弾性率 (GPa)	残留ストレス (MPa)
1	無し	反応液A 100g	2.76	4.8	62
2	無し	反応液B 100g	2.89	5.8	67

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、特定のケイ素ポリマーを含有する膜形成用組成物を使用することで、塗膜の比

誘電率が小さく、塗膜の残留ストレスが小さく、機械的強度に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード ⁷ (参考)
C 0 9 D	183/14	C 0 9 D	183/14
H 0 1 L	21/312	H 0 1 L	21/312
	21/316		21/316
			C
			G
F ターム (参考)	4J035 JA01 JB03 LA03 LB01		
	4J038 DL021 DL022 DL071 DL072		
	DL161 DL162 HA066 KA04		
	MA07 NA11 NA21 PA19 PB09		
	5F058 AA02 AC03 AF04 AH02 BA04		
	BC05 BF46 BH01 BJ02		